

DES

HUILES ESSENTIELLES

ET DE QUELQUES AUTRES

PRODUITS ANALOGUES

RETIRÉS

DES SUBSTANCES RÉSINEUSES.

Thèse

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS,
LE 3 DÉCEMBRE 1836,

Par Charles-Victor-Etienne Aocault,

Pharmacien interne des hôpitaux et hospices civils de Paris, Élève de l'École pratique et de l'École spéciale de Pharmacie.

«La chimie est l'art d'interroger la nature.» (FOURCROY.)





PARIS,
A. POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
RUE DU CROISSANT, 12.

1836.

DES

HUILES ESSENTIELLES

ET DE QUELQUES AUTRES

PRODUITS ANALOGUES

RETIRÉS

DES SUBSTANCES RÉSINEUSES.

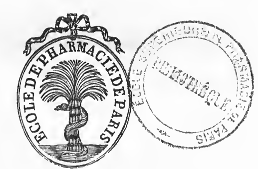
Thèse

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS,
LE 3 DÉCEMBRE 1836,

Par Charles-Victor-Étienne Accault,

Pharmacien interne des hôpitaux et hospices civils de Paris, Élève de l'École pratique et de l'École spéciale de Pharmacie.

«La chimie est l'art d'interroger la nature.» (FOURCROY.)



PARIS,

A. POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
RUE DU CROISSANT, 12.

—

1836.

A MA MÈRE.

Gage de Piété filiale.

A MON ONCLE ET A MA TANTE MARTIN.

Témoignage de ma vive Gratitude.

A MONSIEUR FREMY,

Pharmacien à Versailles.

Témoignage de haute Estime et d'Amitié.

C. V. E. ACCAULT.

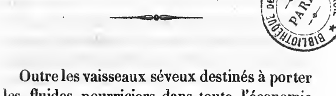
DES

HUILES ESSENTIELLES

ET

DE QUELQUES PRODUITS ANALOGUES

RETIRÉS DES SUBSTANCES RÉSINEUSES.



Outre les vaisseaux séveux destinés à porter les fluides nourriciers dans toute l'économie végétale, il est un certain nombre de végétaux qui en possèdent d'autres dont les fonctions sont d'une nature toute différente ; ils concourent à l'élaboration de sucs particuliers qui ont reçu le nom générique de sucs propres ; c'est en raison de leur destination que les premiers ont reçu le nom de vaisseaux séveux et les seconds celui de vaisseaux propres.

Au nombre des liquides élaborés par ces derniers se trouvent les essences ou huiles essentielles.

Les moyens employés par la nature pour leur formation nous sont entièrement inconnus, nous ne pouvons donc porter notre étude sur

ces corps que lorsqu'à l'aide de moyens mécaniques nous sommes parvenus à les isoler du végétal dans lequel ils ont pris naissance. On trouve ordinairement les essences renfermées dans des vésicules glanduleuses, où elles arrivent par un mode particulier de sécrétion qui s'opère sur leur surface interne. Un caractère distinctif de ces huiles c'est d'exhaler une odeur plus ou moins forte souvent très agréable, cette odeur est toujours celle de la plante d'où on les a extraites, aussi l'impression qu'elles produisent sur l'odorat est un indice certain qui permet de constater leur présence dans les végétaux. Cette sécrétion se fait avec une grande activité quand l'air atmosphérique est sec et la température élevée, elle diminue dans les temps humides et surtout quand la température s'abaisse; d'après cette donnée il peut paraître étonnant que les plantes balsamiques ne répandent pas autant d'odeur sur le midi que le matin ou le soir; cela provient de ce que par la chaleur la grande quantité d'huile qui se forme est aussitôt dissipée à cause de l'élévation de la température, tandis que le matin ou le soir, bien qu'il s'en forme une moins grande quantité, l'abaissement de la température fait qu'elle se dissipe moins vite et par conséquent la rend

plus appréciable. Il n'est personne qui n'ait remarqué quel parfum exhalent les plantes l'été après une pluie d'orage; dans cette circonstance l'air contenant de l'eau à l'état de vapeur, les molécules d'essence s'unissent aux particules aqueuses, et à l'aide de ce véhicule elles se maintiennent en suspension dans l'atmosphère et se trouvent alors dans une condition favorable pour affecter l'organe de l'odorat.

En général les plantes qui croissent dans les pays méridionaux donnent une plus grande quantité d'huile essentielle et en même temps celle-ci est plus suave, cela tient sans doute à une élaboration plus parfaite due à l'élévation de température du climat.

Les huiles essentielles sont répandues indifféremment dans toutes les parties des végétaux. Il est quelques familles, telles que les labiées, les laurinées, les ombellifères, etc., qui en renferment une assez grande quantité. Outre leur odeur aromatique elles sont caractérisées par une saveur d'une grande âcreté; à l'état de pureté elles sont entièrement volatiles, aussi la tache qu'elles font sur le papier se dissipe-t-elle complétement sans laisser aucune trace. Quant à leur couleur elle peut varier; aussi l'huile de camomille est bleue celle d'absinthe verte; il

en est de brunes, d'autres sont tout à fait incolores ; il est probable que ces diverses teintes sont dues à des corps étrangers. Leur densité est également variable, et sous ce point de vue on peut les diviser en deux classes principales, les unes plus légères et les autres plus denses que l'eau. En général les huiles plus denses proviennent de substances exotiques, telles sont les essences de sassafras, de girofles, etc. L'état qu'elles affectent n'est pas non plus toujours le même, il en est qui à la température ordinaire de l'atmosphère restent fluides, c'est le plus grand nombre, d'autres à la même température sont concrètes, l'essence de rose est dans ce dernier cas ; le point de concrétion n'exige quelquefois qu'un léger abaissement de température, c'est ce qu'on peut observer pour l'essence d'anis.

Quoique volatiles, les essences ont un point d'ébullition plus élevé que l'eau ; en effet, tandis que ce liquide bout à cent degrés, elles n'entrent en ébullition qu'à cent quarante degrés et au dessus ; elles s'enflamment promptement quand on en approche un corps en combustion, ce phénomène n'a rien d'étonnant si on considère d'un côté leur volatilité et d'un autre leur com-

position élémentaire, qui constate leur richesse en hydrogène et en carbone.

Exposées au contact de l'air, elles en absorbent l'oxygène et éprouvent une altération à la suite de laquelle elles se résinifient; cette résinification a donné à penser quelle pourrait bien n'être que le résultat de l'oxydation des huiles essentielles. M. Théodore de Saussure a vu que l'essence de térébenthine exposée à un contact d'oxygène se convertissait entièrement en résine.

Quand on met les huiles essentielles en contact avec l'eau, une petite quantité se dissout; il en est quelques-unes, telles que celle du persil, qui donnent alors naissance à un dépôt cristallin, que MM. Blanchet et Sell considéraient comme des hydrates. D'après les observations de MM. Dumas et Péligot, l'essence de térébenthine offrirait un caractère semblable.

L'alcool a la propriété de dissoudre une bien plus forte proportion d'huile essentielle que l'eau, et quand on vient à ajouter de ce dernier véhicule à une solution alcoolique, l'eau se porte sur l'alcool et alors l'huile se sépare, et, restant en suspension dans la liqueur, lui donne un aspect laiteux. L'éther dissout également très bien ces corps.

Le chlore et probablement l'iode et le brome leur font éprouver une décomposition, à la suite de laquelle il se forme des acides chlorhydrique, iodhydrique et bromhydrique; le produit visqueux que l'on observe alors est un composé de ces acides et d'une matière particulière résultant de la déshydrogénation de l'huile. Quelquefois il y a union directe du chlore et de l'huile, c'est ce qui arrive le plus souvent quand celle-ci est élémentairement composée d'hydrogène et de carbone.

Le potassium et le sodium n'ont d'action que sur les huiles essentielles qui renferment de l'oxygène, l'action est nulle sur celles qui n'en contiennent pas pourvu qu'elles soient très pures.

L'acide chlorhydrique exerce sur quelques-uns de ces corps une action toute particulière, ce gaz s'y unit en assez grande quantité et s'y trouve en partie neutralisé ; il peut même dans ce cas se former un composé cristallin qui a des analogies frappantes avec le camphre, c'est ce qui arrive quand on traite les essences de térébenthine, de citron, etc., par cet acide gazeux.

La réaction des acides azotiques et hypoazotiques sur les huiles essentielles est des plus

vives, quelquefois même le mélange s'enflamme, cet effet se produit surtout si on a ajouté à ces acides de l'acide sulfurique, qui agit en les déshydratant et facilitant leur décomposition.

L'action des bases sur les huiles essentielles n'a point été encore bien étudiée ; on n'en connaît qu'un très petit nombre, qui dans ce cas forment des combinaisons déterminées; ce sont les huiles de girofle et de piment; d'après M. Bonastre, l'huile essentielle de canelle s'unit à l'ammoniaque. On pourrait peut-être émettre l'opinion qu'aucune huile n'est susceptible de s'unir aux alcalis; car l'examen de celles auxquelles on a assigné cette propriété fait voir qu'elles sont formées de deux huiles différentes; l'une, plus oxygénée que l'autre, forme la combinaison, et l'action des alcalis est nulle sur l'autre : ne serait-il pas raisonnable d'admettre que celle qui est susceptible d'entrer en combinaison avec les bases n'est que le résultat d'une altération de l'autre.

Les huiles essentielles peuvent se mêler en toute proportion aux huiles fixes, elles dissolvent le camphre, les résines, le caoutchout, le soufre et le phosphore.

EXTRACTION.

Les huiles essentielles s'obtiennent le plus ordinairement en distillant avec de l'eau les plantes ou les parties des plantes qui les contiennent; l'huile passe avec l'eau à la distillation. et une fois celle-ci saturée, l'excédant de l'huile surnage l'eau, qui est reçue à cet effet dans un récipient approprié: si sa densité est plus grande que celle de l'eau elle gagne le fond de ce même récipient. Ce vase approprié a reçu le nom de *récipient florentin.* M. Chevalier lui a fait subir une ingénieuse modification qui permet de recueillir de très petites quantités d'huiles essentielles. La séparation des couches d'huile et d'eau se fait très facilement à l'aide d'un entonnoir à robinet; pour cela on verse l'eau et l'huile dans cet entonnoir, et quand les deux couches sont bien distinctes, il est facile en tournant le robinet de séparer les deux liquides.

Il suffit quelquefois pour obtenir l'huile essentielle d'exprimer la partie du végétal qui la renferme; c'est ce qui se pratique pour l'extraction de celle qui se trouve dans les vésicules de la partie corticale des fruits des hispéridées. Il

est bon toutefois d'observer que cette huile n'est pas très pure, il convient de la redistiller avec de l'eau ; on a même coutume de redistiller celles obtenues par le premier procédé : en les faisant ensuite digérer à froid sur du chlorure de calcium on les prive de l'eau qu'elles pourraient retenir ; elles sont alors dans un état de pureté assez grand.

Pour la plupart les huiles essentielles préexistent dans les plantes. La distillation n'a donc pour but que de mettre à profit leur volatilité pour les dégager du réseau organique qui les enveloppe et en même temps les isoler des autres principes fixes auxquels elles se trouvent mélangées. D'autrefois l'huile essentielle ne préexiste pas, c'est ce qui a lieu pour celles d'amandes amères et de moutarde noire. Une circonstance est indispensable à leur formation, c'est la présence de l'eau ; il faut donc avoir soin de laisser en contact de ce liquide les amandes ou les semences de moutardes préalablement réduites en poudre, puis ensuite distiller. L'opération se conduit du reste comme dans le premier cas.

COMPOSITION

Pendant long-temps les huiles essentielles ainsi que d'autres produits organiques, tels que les huiles fixes, ont été regardées comme des produits simples des végétaux; c'est à dire comme des corps formés d'une seule et même substance; mais maintenant il est bien prouvé qu'il n'en est point ainsi, et on a reconnu qu'elles étaient le plus souvent le résultat du mélange de deux corps différents qu'on est parvenu à isoler; l'un, liquide, a été nommé par M. Berzélius *éléoptène*: il a donné le nom de *stéaroptène* à l'autre qui est solide. Ces deux corps ne sont pas les mêmes dans les différentes huiles, il en est cependant quelques-unes, telles que celles de térébenthine et de citron, dans lesquelles ils ont été trouvés complétement isomériques. L'éléoptène et le stéaroptène se trouvent dans chaque huile en proportion bien différente; les conifères et les aurantiacées fournissent les éléoptènes les plus purs; quelques laurus au contraire ne donnent pour ainsi dire que des stéaroptènes; on ne pourrait donc préciser aucunement les rapports de ces

deux principes dans les huiles volatiles. D'après les expériences de M. Théodore de Saussure et celles de MM. Blanchet et Sell, les éléoptènes contiendraient plus d'oxygène que les stéaroptènes; en effet l'essence de rose contient de l'oxygène, et le stéaroptène qu'elle fournit est entièrement formé, d'après M. Dumas, d'hydrogène et de carbone.

Bien qu'on soit parvenu à isoler ces divers principes dans les huiles essentielles, on peut dire que leur composition est loin d'être connue; les diverses opinions émises à ce sujet n'offrent rien de concluant, de sorte qu'un travail sur cette partie de la chimie organique est entièrement à faire. Une des opinions les plus anciennes émise à ce sujet est celle de Proust; selon ce chimiste on doit distinguer dans ces corps deux substances différentes, qui tendent toutes deux à se combiner à l'oxygène, mais avec des forces inégales; l'une de ces substances doit être regardée comme le radical d'un acide, et l'autre comme le radical d'une résine; le radical résineux s'empare avec beaucoup plus de rapidité de l'oxygène de l'air que la base acidifiable; celle-ci ne l'absorbe que quand le radical de la résine en est saturé. En effet il avait remarqué que la première altéra-

tion que subissent les huiles essentielles était de s'épaissir et de se rapprocher de l'état des résines; les concrétions salines ne s'aperçoivent que plus tard, souvent après plusieurs années. A l'appui de son opinion Proust dit qu'il a observé que, par le contact de l'air ou la distillation répétée, les huiles s'acidulent en même temps qu'elles s'épaississent; il est probable que dans ces deux cas il se produit de l'acide acétique. Il voit ensuite une preuve de la tendance de ces corps à se résinifier dans la manière dont les arbres laissent couler leur résine; en effet à sa sortie elle est liquide, et sa concrétion doit être attribuée à l'oxygène de l'air, qui s'y fixant lui donne de la solidité. En conséquence il reconnaît dans toutes les huiles volatiles un radical acidifiable qui attend l'oxygène de l'air pour se convertir en acide; et, selon lui, ce radical ne peut pas seul être l'huile volatile; car, s'il en étaient ainsi, les huiles essentielles se convertiraient entièrement en acide, et c'est ce qui n'a pas lieu, puisqu'une partie passe constamment à l'état de résine. De ces faits Proust conclut que les résines sont des huiles plus de l'oxygène; cette opinion est celle qui est adoptée maintenant, et M. de Saussure s'est assuré que les résines de térébenthine et

de copahu ne diffèrent de leurs essences que par l'oxygène qu'elles contiennent : Mais évidemment l'opinion de Proust, relativement à deux radicaux dans les huiles essentielles n'est pas admissible ; car les résines elles-mêmes ne sont autre chose que de véritables acides.

Dans sa manière de voir Proust était forcé de faire du camphre un corps à part ; il le regardait comme une substance unique dans le règne végétal. On sait en effet que sous aucune influence ce corps ne peut se convertir en résine ; il faut pour qu'il s'unisse à l'oxygène lui présenter ce corps dans un état qui puisse aider à la combinaison ; l'acide nitrique réunit cette condition indispensable.

Une autre opinion émise sur la composition des huiles essentielles est celle qu'à annoncée en 1833 M. Couerbe. Ce chimiste les regarde comme étant composées d'une huile inodore et d'un acide caractérisé principalement par l'odeur des huiles essentielles, et la saveur âcre et chaude qui leur est commune. Il est arrivé à ce résultat en traitant ces corps par les alcalis caustiques. Il est à désirer que M. Couerbe donne suite à ce travail commencé depuis plusieurs années.

Enfin M. Dumas, se basant sur les résultats

que lui a fournis l'analyse de diverses huiles essentielles, pense qu'elles pourraient bien n'être que des hydrogènes corbonés qui en s'oxydant produiraient des camphres. D'après lui cette oxydation incomplète ne doit pas être confondue avec une autre oxydation qu'elles éprouvent dans leur contact prolongé avec l'air atmosphérique. Alors elles se convertissent en résine: les résines renfermeraient donc les mêmes radicaux que les camphres, seulement elles seraient unies à une plus forte proportion d'oxygène, ce qui en ferait des acides M. Dumas présume qu'on finira peut-être par découvrir la nature véritable des huiles essentielles en portant ses vues sur les diverses altérations qu'aura éprouvées l'huile primitive. Cette dernière ne serait, selon lui, qu'une des diverses combinaisons d'hydrogène et de carbone, unie dans le plus grand nombre des cas à une certaine proportion d'oxygène.

On voit que la nature des huiles essentielles est encore trop peu connue pour pouvoir servir d'une manière satisfaisante à leur classification ; il faut donc quant à présent se contenter d'en former de simples groupes d'après leur composition élémentaire.

Le premier devra renfermer les huiles essen-

tielles qui ne sont composées que d'hydrogène et de carbone ; telles sont les essences de térébenthine, de citron et le stéaroptène d'essence de roses.

Le second comprendra les huiles oxygénées, telles que le camphre, les essences d'anis, de lavande, etc.

Le troisième sera réservé à celles des huiles essentielles qui admettent dans leur composition un nouvel élément, comme celle de moutarde noire, qui contient du soufre et de l'azote, et celle d'amandes amères, qui contient le dernier de ces éléments.

En parlant de la composition des huiles essentielles j'ai eu occasion de dire qu'elle avait une telle connexion avec celle des substances résineuses que celles-ci pourraient bien n'en être qu'une simple modification. Il est à remarquer en effet que presque toujours les résines et les gommes résines sont dans les plantes accompagnées par une ou plusieurs huiles essentielles.

Si on considère la manière dont ces substances découlent des végétaux, on conçoit facilement que l'exsudation lente à laquelle elles sont soumises, et qui le plus souvent se fait à travers les couches corticales, soit une des circon-

stances les plus favorables à l'oxydation des huiles essentielles, et à leur transformation en résines. Les expériences de M. Théodore de Saussure sur l'essence de térébenthine prouvent qu'en se combinant avec l'oxygène cette huile est susceptible de se résinifier; si cet effet n'a lieu qu'incomplétement dans la nature c'est que l'écoulement de la résine se fait trop rapidement pour que la résinification puisse en être complète; de là la division des résines en liquide et solide.

Parmi les résines, il en est un certain nombre qui, indépendamment de l'huile essentielle renferment une plus ou moins grande quantité d'un acide particulier, volatil, cristallisable, l'acide benzoïque. On distingue ces résines sous le nom de baumes. La facilité avec laquelle on voit l'huile essentielle d'amandes amères sous l'influence de l'air atmosphérique se convertir entièrement en acide benzoïque ne pourrait-elle pas donner à penser que dans les baumes la présence de l'acide benzoïque ne serait due qu'à une modification particulière de leur huile essentielle primitive.

Les baumes et les résines renferment des quantités variables d'huile volatile. La térébenthine fournit à la distillation une huile es-

sentielle abondante aussi importante dans les arts qu'intéressante sous le point de vue de ses réactions chimiques et du jour qu'elles ont jeté sur la théorie de la formation des résines.

D'autres substances résineuses, bien que ne fournissant presque pas d'huile essentielle à la distillation aqueuse, répandent lorsqu'on les expose à une température élevée une odeur particulière de la nature des huiles volatiles. Ne serait-il pas raisonnable de penser que cette odeur est due à la production d'un nouveau corps.

La propriété que je viens de signaler m'a paru surtout très prononcée dans la gomme résine d'oliban (encens) qui répand, comme tout le monde sait, des vapeurs aromatiques lorsqu'on vient à la projeter sur des charbons incandescents.

Je résolus de m'assurer par expérience si cet effet provenait d'une huile essentielle qui se formait pendant la combustion, ou bien s'il était dû à la chaleur qui, occasionnant la diffusion des mollécules d'huile contenues dans la résine, la rendrait par cela même plus appréciable à l'odorat. Pour arriver à cette connaissance je fis les essais suivants : je pris de l'oliban réduit en poudre, je distillai avec de l'eau

dans une cornue de verre, et j'obtins dans le récipient une liqueur aqueuse que surnageait une très petite quantité d'huile. Cette huile, recueillie et examinée, avait l'odeur de l'encens entier; mais cette odeur ne me parut ni plus forte ni plus suave que celle de l'encens lui-même, elle était même accompagnée d'une odeur empyreumatique fort désagréable.

Je distillai une seconde quantité d'oliban égale à la première, ayant cette fois opéré à feu nu, j'obtins une plus forte proportion d'huile que dans l'opération précédente; mais elle avait une teinte brune foncée et une odeur empyreumatique détestable, on n'y distinguait que difficilement l'odeur de l'encens. Au moyen de rectifications successives, je parvins à la rendre assez pure; elle ne possédait pas le parfum de l'encens qui brûle, mais quand j'en versais une goutte sur un charbon incandescent il y avait dégagement de vapeurs aromatiques très agréables. Je résolus donc de soumettre cette huile à une nouvelle expérience, qui consistait à la faire passer en vapeurs à travers un tube de porcelaine renfermant des charbons incandescents, et à recueillir les vapeurs qui en résulteraient en les faisant condenser dans un récipient adapté à l'autre extrémité du tube de

porcelaine, j'obtins par ce procédé une nouvelle huile essentielle, qui m'a paru avoir l'odeur de l'encens d'une manière beaucoup plus prononcée que les précédentes.

L'échantillon que je soumets à l'École, et que j'ai obtenu il y a près d'un mois, n'a pas changé de couleur; ce qui jusqu'à un certain point annonce dans ces corps un assez grand état de pureté.

Cette huile a une couleur jaune citrine, qu'elle avait également lorsqu'elle fut obtenue; elle est plus légère que l'eau, elle à une saveur âcre et caustique qui occasionne de violentes astrictions de gosier, son odeur rappelle celle de l'encens, elle bout à 145 degrés environ, elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et jouit des autres propriétés communes aux huiles essentielles. Mon opinion est que cette huile ne préexiste pas dans l'encens, puisque je n'ai pu l'obtenir en distillant avec de l'eau; ce ne peut être qu'un produit de la décomposition de la résine, et si je lui ai donné le nom d'huile c'est que par ses propriétés elle m'a paru se rapprocher singulièrement de la nature de ce corps. Si en la faisant passer à travers des charbons ardents je l'ai obtenue plus pure c'est certainement parce-

que le produit empyreumatique auquel elle était mélangée a été décomposé pendant cette opération.

La manière dont je me suis procuré le produit oléagineux odorant de l'encens, qui ressemble si bien à une huile essentielle, m'a porté à penser que si cette substance ne préexistait pas dans la résine celle-ci devait renfermer ses éléments les plus prochains. Une chose remarquable c'est que, arrêtée à l'époque où la chaleur devenant plus forte commença à fournir des gaz empyreumatiques, la distillation, qui jusqu'alors était restée blanche, ne m'avait fourni que de l'huile d'encens et de l'eau. Un tel fait n'a-t-il pas l'analogie la plus frappante avec la production des acides pyrogénés que M. Pelouze a réduit à une loi si simple et si exacte? L'analyse élémentaire de la résine et de l'huile d'encens pourrait seule décider une question que la marche régulière de l'opération m'a engagé à soulever.

La propriété que possède l'encens de fournir à la distillation blanche une huile volatile odorante lui est-elle particulière? ou bien appartient-elle à d'autres résines qui, comme elle, ne renferment pas de quantités appréciables d'huile essentielle? Je résolus de soumettre le

benjoin à une distillation semblable, et les produits que j'obtins m'ayant paru intéressants, je vais décrire avec soin l'opération qui me les a fournis.

J'ai pris un kilogramme de benjoin amygdaloïde, je l'ai réduit en poudre et introduit dans une cornue de verre à laquelle j'ai adapté une allonge et un récipient tubulé; la tubulure était surmontée d'un tube destiné à m'éclairer sur la marche de l'opération.

Je chauffai graduellement ma cornue : le benjoin commença à se liquéfier et prit une teinte brunâtre. Au bout de quelque temps des vapeurs légères commencèrent à apparaître, et bientôt je vis que le produit distillé était clair et limpide comme de l'eau ; j'en ai recueilli à peu près cinq onces. Quand les vapeurs aqueuses eurent cessé, la température s'élevant toujours graduellement, la voûte de la cornue commença à se tapisser de longs cristaux soyeux, blancs, éclatants, qui étaient de l'acide benzoïque. Cet acide, dont j'ai recueilli près de cinq onces, exigea une distillation de près de trois heures pour se sublimer tout entier. A cette époque je vis se dégager de l'appareil des globules de vapeurs rosées d'une densité très considérable. Ces vapeurs condensées me four-

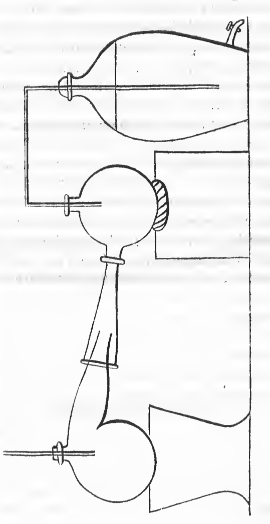
nirent à peu près trois onces d'un produit oléagineux coloré en brun et plus dense que l'eau. Ce qui m'a paru étrange dans cette distillation, c'est que les produits divers que j'ai recueillis étaient très distincts et par leur nature et par l'époque de leur formation. Ainsi l'acide benzoïque, retiré à temps du récipient, n'offrait presque pas de coloration, et pouvait être obtenu sous forme butyreuse ayant un assez grand degré de pureté; l'eau, qui s'était d'abord dégagée en assez grande quantité, n'a plus reparu dans les autres temps de l'opération: j'ai arrêté ma distillation quand un papier allumé, approché de l'extrémité du récipient, m'eut annoncé qu'il se dégageait des gaz combustibles.

J'ai dû ensuite examiner les divers produits obtenus, et voici les résultats que cet examen m'a fourni. L'eau, qui d'abord était très claire, avait une réaction acide; elle renfermait en dissolution de l'acide acétique et de l'acide benzoïque: au bout de quelques jours cette eau a pris une teinte brune et a laissé déposer des cristaux d'acide benzoïque.

La liqueur oléagineuse que j'étudiai ensuite avait une réaction légèrement acide; elle était très colorée. Je la distillai dans une cornue pour

la purifier : les premières portions qui passèrent à la distillation étaient un liquide plus léger que l'eau. Je démontai mon appareil, recueillis cette petite portion de liqueur, et continuai ensuite la distillation. Il se dégagea alors des vapeurs qui se condensèrent en un liquide légèrement ambré plus pesant que l'eau. Sur la fin de l'opération il distilla de l'acide benzoïque, qui était tenu en dissolution dans la liqueur soumise à la distillation et lui donnait une réaction acide. Je présente à l'École le produit oléagineux plus pesant que l'eau, qui m'a semblé digne d'intérêt ; je l'ai soumis aux expériences suivantes. Pour tâcher d'en connaître la nature, il me vint à l'idée de le redistiller avec le contact de l'air, et pour cela j'employai l'appareil suivant :

(*Voyez* la Figure, page 28.)



J'introduisis la liqueur dans une cornue tubulée; j'adaptai à la tubulure un tube que je laissai ouvert; le col de la cornue se rendit dans une allonge communiquant à un récipient tubulé; de cette tubulure partait un tube recourbé deux fois à angle droit, dont l'extrémité plongeait au fond d'une grande bouteille de grès pleine d'eau, fermée par sa partie supérieure, et qui avait un robinet à sa partie inférieure. Je mis alors du feu sous la cornue, et quand la distillation me parut prête à commencer je tournai légèrement le robinet de la bouteille de grès, de manière à donner un facile écoulement à l'eau qu'elle contenait. Par ce moyen j'entretins dans mon appareil un courant d'air; le produit qui distillait était en tout le même qu'avant l'opération. Une seconde expérience fut de le laisser exposé au double contact prolongé de l'air et de l'eau. Au bout de quinze jours il n'y avait aucune espèce de changement, sinon une coloration un peu plus prononcée.

Je renonçai donc entièrement à voir dans ce produit une huile capable de se transformer en acide benzoïque; ces deux produits, l'un plus léger, l'autre plus dense que l'eau, ne sont assurément que des produits de décomposition de la résine de benjoin, et c'est dans l'analyse

élémentaire seule qu'il faut chercher quels peuvent être les rapports entre ces produits et la résine qui leur donne naissance. Il serait possible d'y trouver également une connexion avec les faits résultants de l'étude des composés benzoïliques ; mais ces recherches devant exiger plus de temps que mes occupations actuelles ne me permettent de lui en consacrer, je me propose d'adresser d'ici à quelques mois à l'École un travail auquel je donnerai tous mes soins, et qui doit servir de complément à ma thèse. La coopération que M. Edmond Frémy a bien voulu me promettre pour un travail de cette importance me fait espérer de pouvoir le donner aussi complet que possible.

En comparant les produits obtenus de la décomposition du benjoin avec ceux que m'a fournis celle de l'encens, je n'ai pu m'empêcher d'y voir une analogie frappante tant dans la marche de l'opération que dans la nature du produit, si on en excepte l'acide benzoïque, qui est particulier à la première de ces résines, dans les deux cas j'ai obtenu des huiles volatiles et une quantité d'eau que n'aurait pu fournir la distillation à la température de cent degrés : d'où venait cette eau ? comment s'est-elle formée ? Sans doute aux dépens de la sub-

stance résineuse. Nul doute que les huiles volatiles ne proviennent aussi de la modification de la même substance. De tels résultats ne sauraient être appuyés que sur des analyses élémentaires.

Je vais donc me borner à exposer les diverses expériences auxquelles j'ai soumis la substance plus pesante que l'eau. L'ayant traitée par l'acide nitrique, et ayant épuisé l'action de cet acide au moyen de la chaleur, j'ai obtenu une masse résineuse jaunâtre, qui n'était soluble qu'en partie dans l'eau; l'autre partie se dissolvait très bien dans l'alcool à 33 degrés; ces deux solutions étaient d'un jaune doré très beau. La solution aqueuse m'a donné par l'évaporation des cristaux prismatiques bien définis; je n'ai obtenu de la solution alcoolique qu'une masse visqueuse, de la consistance de la térébenthine; par l'ammoniaque une portion est entrée en combinaison, et le mélange, qui était brun, m'a fourni par l'évaporation une petite quantité de cristaux.

La potasse caustique liquide m'ayant paru sans action, je la fis agir à l'état sec, en en plaçant de petits fragments dans un tube étroit; je chauffai le mélange, et une réaction assez vive eut lieu; il se dégagea des produits gazeux qui

purent s'enflammer. Ayant dissous le résidu dans l'eau, puis évaporé, j'ai recueilli un sel cristallisé; ce sel ne renfermait point d'acide benzoïque.

Je n'ai pu soumettre à aucun examen le produit plus léger que l'eau, parceque je l'ai obtenu en trop petite quantité.

Quant à présent, je le répète, je n'ai pu tirer aucune conclusion de l'étude de ce corps. Établi depuis deux mois, mes occupations m'ont laissé peu de temps à consacrer à l'étude, et d'un autre côté je sens que je ne puis retarder plus long-temps l'époque de ma réception. Je prie en conséquence l'École de vouloir bien agréer cette thèse incomplète, qui n'est que l'ébauche du travail que je me dispose à lui présenter le plus tôt possible.

PROPOSITIONS.

Les huiles essentielles sont élaborées par les vaisseaux propres des végétaux; on les rencontre ordinairement dans des organes utriculaires particuliers.

Les substances résineuses sont toujours ac-

compagnées dans les végétaux par des huiles essentielles.

Elles ne me semblent être que le résultat de l'oxydation des huiles essentielles. L'acide benzoïque, que l'on rencontre dans certaines d'entre elles, n'est aussi très probablement que l'altération d'une huile essentielle primitive, peut-être différente de celle qui se convertit en résine.

Certaines substances résineuses peuvent être considérées comme des acides végétaux fixes particuliers, susceptibles à la distillation blanche de se transformer en produits oléagineux volatils et en eau.

Cette propriété, que j'ai constatée dans les résines d'encens et de benjoin, ne serait-elle pas générale ?

SYNTHESES

PHARMACEUTICÆ ET CHYMICÆ.

ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS.

EXAMINATEURS

DÉLÉGUÉS PAR LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Duméril.
Richard.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bouillon-Lagrange. . .	Directeur.
Pelletier.	Directeur-adjoint.
Robiquet.	Trésorier.

PROFESSEURS.

MM. Bussy.	Chimie.
Gaultier de Claubry. .	Chimie.
Soubeiran.	Physique.
Caventou	Toxicologie.
Le Canu.	Pharmacie.
Chevallier	Pharmacie.
Guiart.	Botanique.
Clarion	Botanique.
Guibourt..	Hist. naturelle.
Guilbert.	Hist. naturelle.

SYNTHESES

PHARMACEUTICÆ ET CHYMICÆ

A PROFESSORIBUS

TUM FACULTATIS MEDICÆ,

TUM SCHOLÆ PHARMACEUTICÆ,

DESIGNATÆ ET PUBLICE EXPONENDÆ.

SYRUPUS DE CYDONIIS.

(*Pyrus Cydonia.*)

℞. Succi Cydoniarum recentis defæcati et per chartam trajecti libram unam, vel 500
Sacchari albissimi libram unam uncias et duodecim, vel 875
Solvatur Saccharum, sub ipso tepidi aeris calore, in vase vitreo aut faventino, et fiat Syrupus.

TABELLÆ DE STIBII SULFURETO, DICTÆ ANTIMONIALES KUNKELII.

℞. Amygdalarum dulcium décorticatarum unciam unam, vel . . . 32
Sacchari in pulverem triti libram semis vel.. 250

Contundantur simul in mortario marmoreo, et fiat Massa tenuissimarum partium.

Deìn addè seminum Cardamomi minoris (*Amomum Cardamomum*) mundatorum, et in pulverem cum tantillo Sacchari redactorum, unciam semis, vel. 16
Cinnamomi in pulverem triti drachmas duas, vel 8
Sulfureti Stibii præparati unciam semis, vel 16
Misce accuratè cum sufficienti quantitate mucaginis Gummi Tragacanthæ, et fiant Tabellæ pondo circiter grana duodecim, vel. . . . 0,6

EXTRACTUM ALOES AQUA PARATUM.

℞. Aloës Soccotrinæ contusæ libram unam, vel 500

Affunde aquæ ferventis. *quod sufficit*.

Fiat solutio, balneo maris, identidem agitando; liquorem cola; positâque tenuiori fæce, decapula; dein vaporet balneo maris, eodem modo, et in iisdem vasis ad siccitatem.

ALCOOLATUM DE COCHLEARIIS,

SEU

ALCOOLATUM ANTI-SCORBUTICUM.

℞. Foliorum Cochleariæ officinalis recentium 1,250

Radicum Cochleariæ armoraciæ recentium minutissimè concisarum . . 160

Alcoolis (22 = 32) 1,500

Destillent balneo maris, donec habeantur liquoris alcoolici 1,250

Summa utriusque Cochleariæ. . . 1,410

Summæ autem ratio ad alcoolem elicitum erit ferè ut 9 ad 8.

MURIAS FERRI.

(N. R. *Proto-Chloruretum Ferri.*)

℞. Scobis Ferri uncias quatuor, vel . 100

Exceptam ampullâ vitreâ, Acido Muriatico gradus 22 notante quantùm sufficit affuso, dissolve penitùs.

Solutionem cola : vaporet ad siccitatem ; serva in vase perfectè clauso.

ÆTHER SULFURICUS.

℞. Alcoolis (26 = 36 B^{e}) libras duas, vel 1,000

Acidi Sulfurici (66°) libras duas, vel. 1,000

Excipiatur primùm Alcool retortâ vitreâ, in quam superiùs pateat os tubulatum ; per hoc infundatur acidum, et agitando permisceatur

Alcooli. Tùm retorta arenæ imponatur calenti; rostrumque ipsius producatur addito tubo vitreo longo, cui aptetur, juncturis probè consertis, vas sphæricum, amplum, cujus ima pars aquæ immergatur perpetuò frigidæ; ex hoc autem, per ostium tubulatum, infrà liquori stillanti pateat exitus in excipula aut laguncu-las, progrediente destillatione commutanda. Ori autem retortæ tubulato inserendum est infundibulum duplici instructum epistomio, infundibulique os inferius non procul absit à retortæ fundo.

His ità dispositis, ignem arenæ submittito, quo citiùs in retortâ bulliant mixti liquores. Liquor in excipula stillabit, cujus ubi quantitas 1,000 æquaverit, pari ratione sufficiatur novus Alcool in illius locum qui priùs Ætheris formâ stillando decesserit; idque repetitis fiat vicibus, donec æqua priori Alcoolis quantitas, scillicet 5,000 adjecta sit. Quod ubi absolutum erit, destillare pergat liquor æthereus donec in excipula 7,500 transierint

Hâc arte confectus Æther purior evadet si aliquantulum potassæ liquidæ ipsi agitando commiscueris, et deindè balnei maris calore destillare curaveris. Quæ primò prodibit tertia totius pars, scilicet 2,500, Æther erit purissi-

mus cujus erit nota 46 = 56 B', densitas autem æquabit 758.

SUB-HYDROSULFAS STIBII,

VULGO

KERMES MINERALE.

℞. Aquæ pluvialis 8,000

Bulliat ad expellendum aerem ipsi naturâ immixtum, quo discusso, solve.

Carbonatis Sodæ. 4,000

Liquor bulliat per horam dimidiam, spatulâque ligneâ agitetur, admiscendo.

Sulfureti Stibii in tenuissimum pulverem triti 250

Liquor coletur fervens; colo vas supponatur tenens aquam tepidam, ex qua priùs bulliendo aer exclusus fuerit; in eam deciduus ubi excipietur liquor subsidet pulvis obscurè ruber; aqua ipsa, ubi refriguit, transfundatur seponaturque; pulvis autem, suprâ telam densioris textûs expansus, eluatur affusâ identidem aquâ purâ, frigidâ primùm, deindè calente, et cujus aër bulliendo priùs exclusus erit; idque tandiù iteretur, donec aquâ insipida exstillet. Prælo

subjiciatur pulvis, ad quam exprimendam; qui demùm, penitùs celeriterque in umbrâ exsiccatus, servabitur in vase luci impervio.

HYDRO-SULFURETUM LUTEUM OXIDI STIBII SULFURATI,

VULGO

SULFUR ANTIMONII AURATUM.

(N. R. *Proto-Hydrosulfas Stibii Sulfurati.*)

℞. Liquoris, ex quo Kermes fuerit positum . . *quantùm opus est.*
Cui sensìm instillando adde :

Acidi acetici (3 ᵝ). . . *quantùm sufficiet.*

Pergasque donec cesset subsidere pulvis luteus, qui, aquâ stillatâ perfectè siccatus, in vase vitreo servandus est.

OXIDUM FERRI FUSCUM,

DICTUM VULGÒ

CROCUS MARTIS APERIENS.

(N. R. *Sub-Deuto-Carbonas Ferri.*)

℞. Sulfatis Ferri. 1,000
Soluti in Aquæ stillatæ 8,000
Subcarbonatis Potassæ vel Sodœ liquidi. . . . . *quod sufficit*.
ut omne Oxidum præceps subsidat; præcipitatum aquâ calidâ ablue, sicca, in pulverem tere, et vase clauso serva.

Idem quoque Rori expositum paratur sequenti modo.

℞. Scobis Ferri purissimæ. *quantùm opus est.*
Rori exponatur, vel aquâ pluviali identidem irroretur, donec in rubiginem vertatur, suprâ porphyriten absque aquâ levigandam. Serva ad usum.

MURIAS AURI.

(N. R. *Chloruretum Auri.*)

℞. Auri purissimi in laminas exiles complanati et in frustula dissecti drachmas duas, vel. 8

Conjiciantur in phialam aut *matratium* minimæ amplitudinis. Affundantur deindè

Acidi Nitro-Muriatici, constantis ex
Acidi Nitrici (32 °) parte unâ, et
Acidi Muriatici (22 °) partibus duabus 24

Philia imponatur arenæ modicè calenti, ibique perstet, donec dissolutum omninò sit Aurum. Tùm liquor excipiatur patellâ vitreâ, aut porcellaneâ, vaporetque ad siccitatem, sed lenissimo calore, ne Aurum liberetur Acido, ei in metallum vertatur.

Sic paratus Auri Murias servetur in vase vitreo, crystallino obturaculo, loco luci impervio. Potest etiam dem asservari aquâ ità solu-

tus, ut, ratione salis ad aquam apprimè perpensa, juxta ipsius dosis pro lubitu ministrari possit. Huic liquori addetur nonnihil Muriatis Sodæ. Nulli autem concedendus est, nisi ex præscriptione justo notatâ chirographo.

Primò selectis, ut artis est, et publicè expositis materiis suprà dictis, die Sabbati tertiâ mensis Decembris anni 1836, *hora undecima matutina, Historiam Naturalem et omnia quæ ad praxim pertinent enarrare ac demonstrare tentabit* CAROLUS VICTOR STEPHANUS ACCAULT, Senonis *natus, in Icaunæ præfecturâ.*

Dein ad illarum Synthesium operationes exsequendas, diebus subsequentibus manum et industriam admovebit. Tandem confectas et perfectas Professorum oculis et examini subjiciet, die martis sexta eorumdem mensis et anni, in Scholis pharmaceuticis, via vulgò dicta de l'Arbalète.

